УДК 539.2

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ДИФФУЗИОННОЙ ЗОНЫ ПРИ ИМПУЛЬСНОЙ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ОБРАБОТКЕ МАТЕРИАЛА С ПОКРЫТИЕМ

Н.В. Букрина, А.Г. Князева

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск
E-mail: bookr@mail.ru

Сформулирована модель формирования диффузионной зоны между материалом и покрытием в процессе импульсной электронно-лучевой обработки. Разработан алгоритм численного решения задачи неизотермической диффузии, учитывающий различие пространственных и временных масштабов теплопроводности и диффузии в твердых веществах. Исследована зависимость характеристик диффузионной зоны от режима облучения.

При моделировании поверхностной термической обработки материалов; формирования переходной зоны между покрытием и подложкой в процессе импульсной электронно-лучевой или лазерной обработки систем типа «пленка-подложка» возникает необходимость совместного решения системы уравнений теплопроводности и многокомпонентной диффузии, зачастую включающих источники или стоки тепла и массы вследствие физико-химических превращений. Подобные математические модели позволяют существенно дополнить экспериментальные исследования за счет подробного изучения динамической картины формирования диффузионной зоны.

Вследствие различия пространственных и временных масштабов тепловых и диффузионных процессов в конденсированной фазе такие задачи оказываются весьма непростыми для их численной реализации, так как требуют больших вычислительных ресурсов или специально разработанных численных алгоритмов.

Имеющиеся в литературе математические модели процессов многокомпонентного диффузионного переноса по той же причине ограничены, как правило, изотермическими приближениями. Готовые пакеты прикладных программ зачастую рассчитаны на достаточно узкий круг задач.

Цель настоящей работы заключается в построении математической модели формирования диффузионной зоны в поверхностном слое материала, контактирующем с покрытием, в процессе обработки импульсным источником энергии и в ее численном исследовании.

1. Математическая постановка задачи

Предположим, что покрытие малой толщины h_1, предварительно нанесенное на подложку, содержит в своем составе легирующие элементы, концентрации которых обозначим как a_i, i=1,2. В начальный момент времени t=0 легирующие элементы распределены в покрытии равномерно, а в подложке отсутствуют. При t>0 система со стороны покрытия подвергается действию импульсно-периодического источника тепла, например потока электронов. Полагаем, что радиус пучка электронов превышает поперечные размеры образца, что позволяет ограничиться одномерной постановкой задачи, которая включает в себя уравнение теплопроводности и уравнения диффузии легирующих элементов из покрытия толщины в основу (рис. 1).

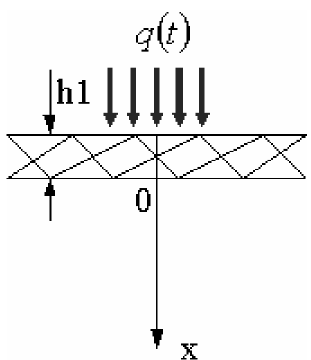


Рис. 1. *Иллюстрация к постановке задачи*

$$c\rho\frac{\partial T}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial x}\lambda\frac{\partial T}{\partial x}, \qquad (1)$$

$$\frac{\partial a_1}{\partial t}=-\frac{\partial J_1}{\partial x};\quad \frac{\partial a_2}{\partial t}=-\frac{\partial J_2}{\partial x}, \qquad (2)$$

где $J_1=-D_{11}\frac{\partial a_1}{\partial x}-D_{12}\frac{\partial a_2}{\partial x};\; J_2=-D_{21}\frac{\partial a_1}{\partial x}-D_{22}\frac{\partial a_2}{\partial x}$ – диффузионные потоки легирующих элементов, D_{ij}, – парциальные диффузионные коэффициенты; c, ρ, λ – теплоемкость, плотность и теплопроводность подложки.

Малая толщина слоя присадочного материала по сравнению с толщиной подложки и толщиной теплового пограничного слоя, формирующегося в подложке за время обработки, позволяет не рассматривать распределение температуры и концентрации в этом слое. Тогда в качестве граничного условия для температуры при x=0 будет справедливо граничное условие в виде дифференциального уравнения:

$$x=0:\lambda\frac{\partial T}{\partial x}=h_1c_1\rho_1\frac{\partial T}{\partial t}+\sigma\varepsilon(T^4-T_e^4)-q(t), \qquad (3)$$

где T_e – температура окружающей среды, $\sigma\varepsilon(T^4-T_e^4)$ – потери в окружающую среду (вакуум), σ – постоянная Стефана-Больцмана, ε – коэффициент черноты. Вид функции $q(t)$ и начальные условия зависят от описываемой стадии технологического процесса. Во время действия внешнего импульсно-периодического источника имеем

$$q(t)=q_0f(t);\quad f(t)=\sum_{k=1}^{n}f_k(t),$$

где

$$f_k(t)=\begin{cases}1,\ (t_i+t_p)(k-1)\le t<t_i+(t_i+t_p)(k-1);\\ 0,\ t_i+(t_i+t_p)(k-1)\le t<(t_i+t_p)k,\end{cases}$$

t_i – длительность импульса; t_p – длительность паузы; k – номер импульса облучения; n – число импульсов. Плотность мощности, измеряемая в Дж/(см²·с), есть $q(t)$; энергия в импульсе – $q(t)t_i$.

Если источник не действует по истечении n импульсов, то $q(t)$=0.

Для концентраций на границе имеем условия:

$$x=0:h_1\frac{\partial a_1}{\partial t}=-J_1,\quad h_1\frac{\partial a_2}{\partial t}=-J_2. \qquad (4)$$

На бесконечном удалении от нагретой области источники и стоки тепла и массы отсутствуют:

$$x\to\infty:\lambda\frac{\partial T}{\partial x}=0; \qquad (5)$$

$$J_1=0;\ J_2=0. \qquad (6)$$

Зависимости теплофизических свойств от температуры аппроксимируются полиномами. Коэффициенты диффузии в общем случае зависят от концентраций по степенному закону, а от температуры – по закону Аррениуса. Покрытие и подложка имеют различные температуры плавления $T_{ph,1}$, T_{ph}. Следовательно, для описания температурных зависимостей свойств имеем соотношения:

$$D_{ij}=(D_{ij}^0+D_{ij}^1a_1+D_{ij}^2a_2+D_{ij}^3a_1a_2+D_{ij}^4a_1^2+D_{ij}^5a_2^2)\times$$
$$\times\exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right), \qquad (7)$$

$$\lambda=\lambda_0+\lambda_1T+\lambda_2T^2+\lambda_3T^3+\lambda_4T^4, \qquad (8)$$

$$(c\rho)_1=L\rho_{s,1}\cdot\delta(T-T_{ph,1})+\begin{cases}(c\rho)_{s,1},\ T<T_{ph,1};\\(c\rho)_{L,1},\ T\ge T_{ph,1},\end{cases} \qquad (9)$$

Соотношение, аналогичное (9), имеет место для подложки. Здесь δ есть δ – функция Дирака.

Начальные условия к задаче (1) – (5) имеют вид

$$t=0:\left.\begin{matrix}a_1=a_{10},a_2=a_{20},x=0\\ a_1=0,a_2=0,\qquad x>0\end{matrix}\right\}T=T_0,x\ge 0. \qquad (10)$$

На основе модели требуется исследовать влияние параметров источника на динамику изменения температуры и перераспределение концентраций легирующих элементов.

2. Результаты численного исследования модельной задачи

Задача решалась численно по неявной консервативной разностной схеме с использованием метода прогонки. В настоящей работе был применен специальный алгоритм для численного решения задач такого типа, описанный в [1]. Задачи теплопроводности и диффузии решались на разных, но согласованных, разностных схемах. Шаги по пространству и по времени выбирались из соотношения характерных диффузионных и пространственных масштабов для процессов теплопроводности и диффузии. В качестве характерного пространственного масштаба для диффузии использовалась толщина диффузионного пограничного слоя, формирующегося в течение времени, равного длительности одного импульса t_i. В расчете пространственного масштаба используется минимальный из коэффициентов диффузии (рассчитанный при температуре, близкой к температуре плавления подложки):

$$x_D = \sqrt{t_i D_{\min}}.$$

Пространственный масштаб для теплопроводности может быть вычислен аналогично

$$x_T = \sqrt{\frac{t_i \lambda}{c\rho}}.$$

Тогда шаги разностной сетки в задачах теплопроводности и диффузии связаны следующим образом

$$\Delta x_T \big/ \Delta x_D = \sqrt{\lambda/(c\rho D_{\min})} = 1\big/\sqrt{\mathrm{Le}},$$

где $\mathrm{Le}=D_{\min}/\kappa$ – число Льюиса для данной задачи. Аналогично можно выбирать и соотношение между шагами по времени. Но использование неявных абсолютно устойчивых разностных схем позволяет об этом тщательно не заботиться.

Еще одна проблема при решении задач неизотермического массопереноса в конденсированных средах заключается в следующем: известные условия на матрицу коэффициентов диффузии, полученные для изотермических условий и необходимые для обеспечения неотрицательности решения, не всегда выполняются для неизотермических задач и задач с коэффициентами диффузии, зависящими от температуры и концентраций. Эта проблема решается при построении численного алгоритма использованием ограничений на коэффициенты модели, следующие из неравновесной термодинамики [2]. К сожалению, имеющиеся в литературе экспериментальные данные для парциальных коэффициентов диффузии, полученные при проведении «изотермических» экспериментов, часто не удается использовать, как не удовлетворяющие этим условиям. Поэтому проблема определения парциальных диффузионных коэффициентов остается актуальной.

В расчетах, описанных ниже в модельной задаче, использованы следующие параметры: T_{ph1}=1710 K, T_{ph}=1810 K, $\lambda=0{,}72-1{,}37\cdot10^{-7}T-6{,}00\cdot10^{-7}T^2+3{,}39\cdot10^{-10}T^3$, h_1=0,05 см; $C_s=C_{s1}$=0,68 Дж/г·K, $C_L=C_{L1}$=0,65 Дж/г·K, $\rho_s=\rho_{s1}$=7,61 г/см^3, $\rho_L=\rho_{L1}$=7,865 г/см^3, L_{ph}=250 Дж/г, L_{ph1}=400 Дж/г, $D_{11}^0=1\cdot10^{-1}$ см^2/с, $D_{22}^0=1\cdot10^{-2}$ см^2/с, $D_{12}^0=D_{21}^0=0$, E=140000 Дж/г.

Расчеты проведены для двух различных частот – $\Gamma = \dfrac{1}{t_i + t_p} = 50$ и Г=10 Гц.

Анализ результатов численного решения задачи показывает, что распределение и максимальное значение температуры и концентрации в обрабатываемом образце зависят от максимальной плотности мощности, числа и длительности импульсов, а так же от частоты источника.

На рис. 2, *а–в*, в качестве примера представлена зависимость температуры от времени в точке x=0. К концу первого импульса (рис. 2, *а*) длительностью 0,005 с температура в покрытии и на поверхности

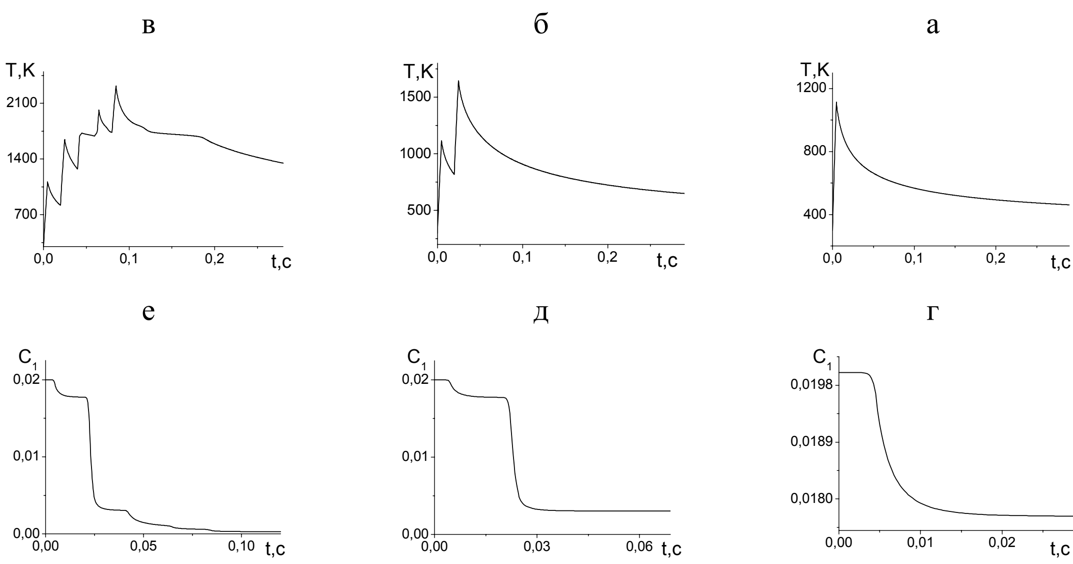


Рис. 2. *Зависимость температуры и концентрации легирующих элементов от времени в точке x=0 при следующих параметрах:* t_i*=0,005,* t_p*=0,015 с,* $q_0=6\cdot10^4$ *Вт/см*^{2}*; в, е) n=5, б, д) n=2, а, г) n=1*

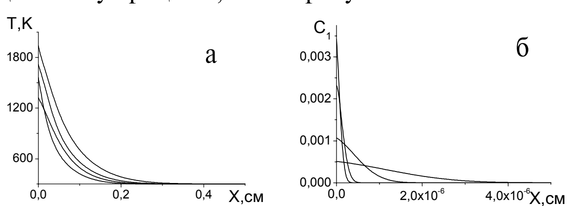
подложки при данном наборе параметров не превышает 1100 K. За это время концентрация легирующих элементов в покрытии практически изменяется слабо (рис. 2, *г*). Диффузия наблюдается лишь при температуре T_*>700...900 K, которая существует в поверхностном слое лишь в течении $\Delta t \approx 0{,}02$ c. Второй импульс, действующий за первым после времени паузы $t_p=0{,}0015$ c, приводит к большему повышению температуры, которая ускоряет диффузию так, что за время второго импульса и при остывании до температуры T_* концентрация элемента в покрытии уменьшается до $C_1^* \approx 0{,}0179$, а $C_2^* \approx 0{,}297$. Пять импульсов (рис. 2, *в*, *е*) достаточно для того, чтобы концентрация первого элемента C_1 в покрытии уменьшалась почти до нуля, а второго до $C_2^* \approx 0{,}045$. Пики на кривой зависимости температуры от времени соответствуют окончанию импульсов, плато – плавлению (во время действия третьего импульса и кристаллизации – при остывании после 5 импульсов). Концентрации легирующих элементов в покрытии во времени практически отслеживают поведение температуры (рис. 2, *е*). Пространственное распределение температуры и концентраций в подложке в различные моменты времени, представленные на рис. 3, иллюстрируют тот факт, что ширина диффузионной зоны x_D, которую можно определить по условию

$$\min\left\{\frac{C_i - C_i(t, x_D)}{C_{i0}}\right\} < 0{,}01,$$

много меньше ширины зоны прогрева x_T, где температура превышала 700...900 K в ходе обработки.

Численное значение C_1^*, C_2^*, в покрытие к окончанию процесса обработки и величины x_T, x_D, существенно зависят от параметров внешнего воздействия. Такие зависимости представляют интерес для конкретных систем.

Учет перекрестных диффузионных потоков и зависимостей коэффициентов диффузии от концентраций, так же оказывает существенное влияние на динамику процесса, что на рисунках не показано.



C2
в
0,2
0,1
0,0
0,0
1,0x10-6
2,0x10-6
X,см

Рис. 3. *Пространственное распределение температуры и легирующих элементов в моменты времени 0,03, 0,04, 0,05, 0,07 при следующих параметрах: n=5, y_i=0,01, t_p=0,01 c, q_0=3·10⁴ Вт/см²*

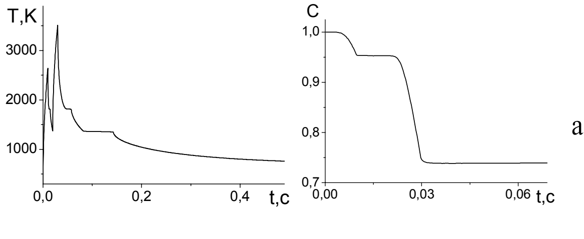
Замечено, что при уменьшении плотности мощности источника перераспределение концентраций происходит более плавно, но для их существенного изменения требуется большее число импульсов.

При частоте 10 Гц влияния параметров источника на распределение концентраций легирующих элементов в образце ($q_0=10^4$ и $t_i=0{,}01$, $t_p=0{,}09$) практически не заметны.

3. Распределение температуры и концентраций в системе «медное покрытие – железная подложка» при импульсной электронно-лучевой обработке

Предложенная модель была использована для численного исследования перераспределения концентраций в системе «медь – сталь», экспериментальные исследования модификации которой с помощью импульсного потока электронов изложены в [3]. В экспериментах [3] система пленка-подложка подвергалась импульсному плавлению пучком электронов с низкой энергией (20...30 кэВ) и высоким потоком (2...3 мкс, 2...10 Дж/см²). Авторы показали, что многократное импульсное плавление данной системы приводит к увеличению толщины диффузионного слоя на глубину, существенно превышающую глубину жидкофазной диффузии, что значительно улучшает прочность полученного соединения. Модель (1)–(10) полностью соответствует условиям эксперимента этой работы.

Численные исследования были проведены без учета наличия в стали легирующих элементов. Свойства веществ – основы (Fe) и покрытия (Cu), использованные в расчетах, взяты из [4, 5]: T_{Cu}=1358 K, $T_{сталь}$=1810 K, $\lambda_{сталь}$=0,45 Вт/см·K·c, h_1=0,000512 см; $C_{s_сталь}$=0,68 Дж/г·K, $C_{L_сталь}$=0,65 Дж/г·K, $\rho_{s_сталь}$=7,61 г/см³, $\rho_{L_сталь}$=7,8651 г/см³, $L_{ph_сталь}$=250 Дж/г, L_{ph1}=20500 Дж/г, C_{s_Cu}=0,43 Дж/г·K, C_{L_Cu}=0,5 Дж/г·K, ρ_{s_Cu}=0,88 г/см³, ρ_{L_Cu}=0,85 г/см³, $D^0_{11_Cu}$=0,33 см²/c, E=140000 Дж/г.



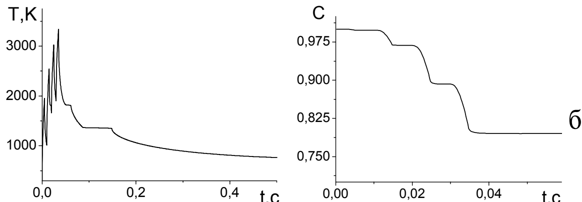


Рис. 4. *Зависимость температуры и концентрации легирующего элемента от времени в точке x=0 при q_0=3,32·10⁴ Вт/см²: а) n=2, t_i=t_p=0,01 c, б) n=4, t_i=t_p=0,005 c*

Для данной системы характерно нелинейное распределение концентрации меди, что связано с нелинейностью задачи и учетом плавления (рис. 4). Результат существенно зависит от числа и длительности импульсов облучения даже при постоянстве энергии, введенной в систему за время обработки. Так, для рис. 4, *а*, и рис. 4, *б*, плотность энергии, введенной в вещество, одинакова и равна

$6{,}64 \cdot 10^2$ Дж/см^2. Если эта энергия вводится за два импульса, концентрация в поверхностном слое (на границе раздела меди и железа) к моменту остывания системы до температуры T=900 K уменьшается до $C^*\approx0{,}74$; если та же энергия вводится за 4 импульса с меньшей в два раза длительностью (так что полное время обработки остается тем же), то получаем $C^*\approx0{,}79$. Ширина диффузионной зоны, формируемой в течение обработки и остывания системы в первом случае составляет $x_D\approx0{,}0059$, а во втором – $x_D\approx0{,}0066$ (рис. 5). Качественное распределение концентрации легирующего элемента в покрытии практически не отличается при варьировании параметров источника.

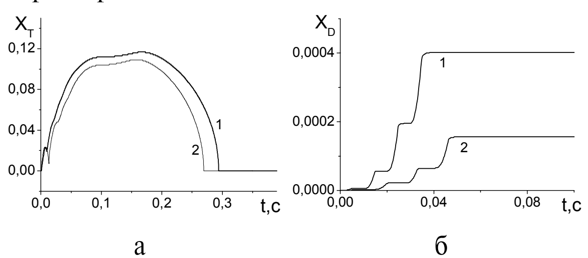


Рис. 5. *Пространственное распределение Cu в Fe в различные моменты времени а) 1 – 0,0125; 2 – 0,025; 3 – 0,0375; 4 – 0,05 б) 1 – 0,0125; 2 – 0,025; 3 – 0,05; 4 – 0,1 с параметрами источника* $q_0=3{,}32\cdot10^4$ *Вт/см*^{2}*: а) n=2,* $t_i=t_p=0{,}01$ *с,* $x_D\approx0{,}0059$*; б) n=4,* $t_i=t_p=0{,}005$ *с,* $x_D\approx0{,}0066$

Ширина зоны прогрева x_T и ширина диффузионной зоны x_D зависят и от плотности мощности q_0 (т. е. от энергии, вводимой за 1 импульс) при постоянстве вводимой энергии (рис. 6). Обработка одинаковым числом импульсов с различной величиной (и соответственно с различной частотой) приводит к различным значениям зон прогрева и диффузии. Зона прогрева, определяемая по заданному значению температуры T=900 K, увеличивается в процессе нагрева и плавления, при остывании, начиная с некоторого момента времени, – уменьшается (рис. 6, *б*). Диффузионная зона меняется (увеличивается), пока температура достаточна для диффузии, а затем перестает изменяться (рис. 6, *б*). Оказалось, что даже незначительное увеличение частоты внешнего воздействия с $\Gamma=(t_i+t_p)^{-1}$ до Γ=100 Гц приводит к существенному увеличению итоговой ширины диффузионной зоны (соответственно кривые 2 и 1 на рис. 6), что качественно соответствует экспериментальным данным [3].

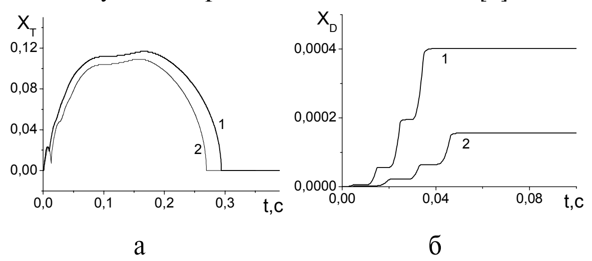


Рис. 6. *Ширина зоны прогрева а) и ширина диффузионной зоны б) в процессе обработки материала с параметрами источника: 1)* $q_0=3{,}32\cdot10^4$ *Вт/см*^{2}*,* $t_i=t_p=0{,}005$ *с, n=4; 2)* $q_0=2{,}5\cdot10^4$ *Вт/см*^{2}*,* $t_i=t_p=0{,}00644$ *с, n=4*

Таким образом, в работе предложена модель формирования диффузионной зоны в процессе обработки материала с покрытием внешним источником энергии на основе экспериментальных данных. Показано, что режим облучения существенно влияет на распределение концентрации элементов и тем самым на формирование переходной зоны между покрытием и подложкой. При расчетах для конкретной системы получены результаты, качественно соответствующие наблюдаемым закономерностям.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Букрина Н. В., Князева А. Г. Алгоритм численного решения задач неизотермической диффузии, встречающихся в процессах поверхностной обработки // Физическая мезомеханика. – 2006. – Т. 9. – № 2. – С. 55–62.
2. Де Грот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика. – М.: Мир, 1964. – 456 с.
3. Rotshtein V.P., Markov A.B. a. o. Pulsed Electron-Beam Melting of Cu-Steel 316 System: Evolution of Chemical Composition and Properties // 7th Intern. Conf. on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows. – 25–29 July, Tomsk, Russia, 2004.
4. Лариков Л.Н., Юрченко Ю.Ф. Тепловые свойства металлов и сплавов. Справочник. – Киев: Наукова думка, 1985. – 437 с.
5. Лариков Л.Н., Исайчев В.И. Диффузия в металлах и сплавах. Справочник. – Киев: Наукова думка, 1987. – 509 с.

Поступила 15.09.2006 г.